

AK

MOCKETT 4784/PCT
 INV.: Yoshiki HASHIZUME
 et al.
 Filed: 09/30/04

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 01-110568

(43) Date of publication of application : 27.04.1989

(51) Int.Cl.

C09C 1/64
C09C 1/64

(21) Application number : 62-266278

(71) Applicant : ASAHI KASEI METALS KK

(22) Date of filing : 23.10.1987

(72) Inventor : YUZAWA ATSUSHI
SUZUKI MIKIO

(54) PRODUCTION OF COLORED ALUMINUM POWDER PIGMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the above pigment, rich in color tone and having excellent processability with great hiding power and useful for automobiles, coating for household appliances, inks, etc., by hydrolyzing a metallic alcoholate and coating the surface of aluminum powder with the resultant product.

CONSTITUTION: The aimed pigment obtained by hydrolyzing a metallic alcoholate (e.g., tetraethyl titanate) expressed by the formula (M is metal; O is oxygen; R is alkyl; n is 1W40), coating the surface of aluminum powder with the resultant product and preferably further heating the obtained powder at a temperature of $\geq 200^{\circ}$ C and below the ignition point of the aluminum powder.

M. O. + R. Z. 2

USPS EXPRESS MAIL
 EV 511 024 032 US
 SEPTEMBER 30 2004

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪公開特許公報 (A) 平1-110568

⑫Int.Cl.
C 09 C 1/64識別記号
CMC
PBM序内整理番号
A-8319-4J

⑬公開 平成1年(1989)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 着色アルミニウム粉末顔料の製造方法

⑮特 願 昭62-266278

⑯出 願 昭62(1987)10月23日

⑰発明者 湯澤 敦 茨城県西茨城郡友部町大古山499 旭化成メタルズ株式会社内

⑱発明者 鈴木 幹夫 茨城県西茨城郡友部町大古山499 旭化成メタルズ株式会社内

⑲出願人 旭化成メタルズ株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

⑳代理人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明細書

1. 発明の名称

着色アルミニウム粉末顔料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で表わされる物質を加水分解し、その生成物でアルミニウム粉末表面を被覆することを特徴とする着色アルミニウム粉末顔料の製造方法。

一般式



ただし、

M：金属原子

O：酸素原子

R：アルキル基

n：1～40の整数

(2) 上記一般式で表わされる物質を加水分解し、その生成物でアルミニウム粉末表面を被覆した後、更に200℃以上、かつ、アルミニウム粉末の発火点未満の温度で加熱する特許請求の範囲 (1)記載の着色アルミニウム粉末顔料

の製造方法。

(3) アルミニウム粉末の表面積 1m^2 当たり、一般式で表わされる化合物が金属分として1mg以上、160mg以下存在する特許請求の範囲 (1)または(2)の着色アルミニウム粉末顔料の製造方法。

(4) 一般式の金属原子がチタニウムあるいはジルコニウムである特許請求の範囲 (1)ないし(3)の何れかに記載の着色アルミニウム粉末顔料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は主として自動車・家庭用燃料、インキ、樹脂コンパウンド等に用いられる顔料の一種である着色アルミニウム粉末顔料に関するものであり、詳しくは金属アルコレートを加水分解し、アルミニウム粉末表面に被覆することにより得られる着色アルミニウム粉末顔料の製造方法に関する。

【従来の技術】

従来より着色メタリック塗膜を得る方法として、塗料中に顔料成分として金属粉末および有色の有機および／または無機顔料を併用する方法が知られているが、2種あるいはそれ以上の顔料を添加するため、工程が繁雑である他、各々の配合割合の微妙な差で色目が変化してしまう等の問題がある。

そこで上記問題点を解決する方法として、金属光沢と着色力を併せもつ顔料が考案されている。一つは金属顔料を使用する方法であり、有色の金属顔料を使用する、あるいは金属顔料自体に所望の着色をする方法等が考案されており、もう一つは金属光沢自体とは異なるが、真珠様の光沢をもった顔料を使用する方法である。

例えば金色系の着色メタリック塗膜を得る方法として、小片状の真珠が顔料として用いられる場合がある。しかし、材料の真珠は高価であり、また人体に有害であることからその適用範囲が狭く、加えて環境によっては変色および光沢劣化が著しいという問題を抱えている。一方、

されているが、クロム化合物を処理剤として使用するために、処理時の安全性、廃液に対する公害対策の必要性といった環境上および経済上の問題がある。

さらに金属光沢とは異なるが、真珠様の光沢をもった顔料が考案されている。これは高屈折率物質の薄い小片であり、あるいは高屈折率物質の薄膜を無色透明の無機質基材上に形成したものであり、両者とも薄膜の干渉色を利用した有色顔料である。

これら真珠様光沢顔料としては、例えば陳のうろこから抽出したグアニンの結晶が有名であるが、これは天然物で少量しかとれないため高価であるという問題がある。これに代るものとして、塩基性炭酸塩、酸化ビスマスの結晶片が開発されたが毒性をもつことから現在ではあまり用いられていない。

そこで、例えば特公昭35-5367では透明薄片状物質にチタニウムアルコレートから生成した二酸化チタンを被覆することにより真珠光沢を

安全性が高く且つ安価な金属の表面を所望の色に着色する方法として、アルミニウム粉末の表面を显色性の物質で処理するという方法がある（特公昭59-4004および特開昭60-50176、60-72969）。

すなわち、特開昭59-4004ではアルミニウム粉末を必要に応じてペーマイト処理した後、金属塩とキレート能を有する有機化合物含有固アルカリ溶液へ浸漬処理することにより、アルミニウム粉末表面にキレートを形成し、着色された金属アルミニウム粉末を得る方法が開示されている。

しかし、この方法ではアルカリ処理時にアルミニウム粉末とアルカリが反応しゲル化したり水素ガスが発生するといった問題がある。

また、特開昭60-50176、60-72969においては、アルミニウム粉末を無水クロム酸、重クロム酸、フッ化物で処理することにより6価あるいは3価のクロムを表面吸着させることによって金色のアルミニウム粉末を得る方法が開示

付与する方法を開示しており、特公昭39-28885では透明な雲母質物質を四塩化チタンより生成した二酸化チタンで被覆する製法。特公昭43-25644では二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化クロム等の金属酸化物を非透明な雲母片上に形成する方法により各々、干渉色を与える顔料を得るというものである。

しかし、これらの真珠光沢顔料は先に述べたごとくいずれも無色透明の基材上に高屈折率層を形成することにより干渉色を呈するものであり、必然的に遮蔽性が低く、塗膜形成時に下地の影響を強く受ける。従って下塗り工程を増やす（特開昭59-160571、59-215857）とか、アルミニウム粉末等の遮蔽力の高い顔料と混合して使用するといった煩雑な工程をとらざるを得ないという問題がある。また、雲母等の天然物を基材とするため、基板の粒度分布や形状を所望の条件に整えることが難しく、これらに起因する種々のデザイン性を任意に調節することが困難である。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明は安全性に優れ、色調が豊富で遮蔽力の大きい加工性が優れたアルミニウム粉末顔料を比較的簡単に製造しようとするものである。

【問題点を解決するための手段】

本発明者らは上記問題点を解決すべく検討した結果、単独系顔料でメタリック感と所望の色を兼備し、かつ安全性、遮蔽性、加工性に優れた新規な着色アルミニウム顔料およびその製造方法を解決するに至った。

すなわち本発明の構成は下記一般式で表わされる物質を加水分解し、その生成物でアルミニウム粉末表面を被覆する着色アルミニウム粉末顔料の製造方法である。

一般式



ただし、

M：金属原子

O：酸素原子

R：アルキル基

また、少量ずつ交互に添加しても良い。

しかし、一般には反応を穏やかに行う方が浮遊粒子の生成が少なくなる傾向があるため、少量ずつ必要に応じ溶媒で濃度を低下させた状態で添加することが望ましい。

ここで金属アルコレートの加水分解物とアルミニウムとは表面に存在する水酸基を介して結合すると思われるが、結合力が弱く浮遊粒子が多く生成する場合には、アンカーサイトとして、カルボキシル基、アミノ基等、金属アルコレートの加水分解物及びアルミニウムと、水素結合あるいはイオン結合する基を両端にもつ化合物（たとえばジカルボン酸等）を添加しても良い。

この加水分解物の種類によりアルミニウム粉末が着色される原理はアルミニウム粉末表面に高屈折半薄膜が形成され、薄膜の干渉が起こり、干涉色を示すためと思われる。尚、先行技術として前述した特公昭35-5878、39-2885、43-25844の発明との違いは従来技術が基体に非不透明物質を使用し、反射光の着色を透過光

n：1~40の整数

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明における加水分解反応は溶媒にアルミニウム粉末を懸濁させた状態で金属アルコレート及びそれを加水分解し得る量以上の水を徐々に添加することにより行い、この加水分解物をアルミニウム粒子表面に析出させる。

たとえば一般式のn=1の場合には

$M(O)_{2n+1} + 2H_2O \rightarrow MO_2 + 4ROH$

という反応が起こり、加水分解により金属酸化物および一部残存アルキル基の存在する化合物がアルミニウム表面に生成するものと考えられる。

金属アルコレートおよび水の添加法は一括添加方式をとってもよいし少量ずつ多段階に分割する方式をとっても良い。

各々の添加順序は金属アルコレートを先に溶媒中に溶解あるいは懸濁した所に水を添加しても、あるいは水を先に溶媒中に溶解あるいは懸濁した後に金属アルコレートを添加してもよく、

として透過させるため、必然的に遮蔽力が低く下地の影響が大きいのに対し、本発明では基体にアルミニウム粉末を用いているため、遮蔽性をもった着色されたメタリック顔料となっていることがある。

本発明で用いられるアルミニウム粉末は、特に限定はされないが、平行格子の干涉を利用する点からみて、表面が平滑であり、鱗片状であることが好ましい。

また金属アルコレートは、一般式が $M_n O_{2n+1} R_{2n+2}$ (M: 金属原子、O: 酸素原子、R: アルキル基、n: 1~40の整数) を満たす化合物であり、添加量はアルミニウム粉末の表面積 1m^2 当り、金属分として 1mg 以上、 360mg 以下が望ましい。 1mg 未満では呈色が弱く、 360mg を越えると干涉色が弱くなると同時に浮遊粒子が多くなるため好ましくない。さらに金属原子はチタン、ジルコニウム、シリコン、タンタル、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、ホウ素、ランタン、亜鉛等が

挙げられるが、高回折率を有する必要からチタン、ジルコニウムが特に好ましい。

また、アルキル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ステアリル等が用いられるが、エチル基からオクチル基程までのものが特に好ましい。アルキル基の分量子量が大きいもの程加水分解が緩やかになる一方で、分子量が大き過ぎるとワックス状になり、均一分散させ得る溶媒が限られてしまうためである。また、特に一量体（一般式で $n = 1$ ）で反応が急速に起こり、浮遊粒子が多く生成する場合には、二量体 ($n = 2$)、三量体 ($n = 3$)、四量体 ($n = 4$) 等の縮合体を用いることが望ましい。しかし、 n の数が大き過ぎると金属アルコレート自体の粘度が増大し、溶媒に溶解しにくくなるため、 $n = 4$ 程度までが望ましい。これらの金属アルコレートは単独で用いても、また 2 種以上混合して用いても良い。また、加水分解速度を緩やかにするため、金属アルコレートを溶媒で希釈し、濃度を小さくして添加することも

また、金属アルコレートの加水分解反応で水の添加によりアルコールが副生成することからアルコールを重合速度の調節剤として用いることが可能である。

本発明における金属アルコレートの加水分解工程では加水分解をするに必要な量以上の水を添加する。水を後から添加する場合、溶媒で希釈して用いることが望ましい。また、添加量が少ないと反応に時間がかかり過ぎるか、金属アルコレートが直鎖状に縮合する傾向があり、アルミニウム粉末表面で三次元的架橋を起こさず、均一膜になりにくい。一方、水が多過ぎるとゲル化を起こしやすく、アルミニウム粉末の凝集が起こる他、アルミニウム粉末と反応し、水素ガスを発生する可能性があり、添加量は金属アルコレートのモル数の数倍程度とすることが望ましい。ただし、アルコールを溶媒とした場合、アルコールが反応の抑制剤として働き、反応が遅くなるため、水の添加速度を遅くした状態で溶媒の飽和量程度まで添加し、反応終了後、す

望ましい。

本発明で使用される金属アルコレートとしては、例えばテトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラーカーブチルチタネート、テトラ-sec-ブチルチタネート、テトラ-1-tert-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラエチルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-ローブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-1-tert-ブチルジルコネート等及びこれらの縮合体が挙げられる。

また、本発明において一般に用いられる溶媒としてはアルコール類、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油ベンジン等、金属アルコレートを溶解するものが望ましいが、懸濁状で反応するため特に限定されない。また、これらは単独でも 2 種以上の混合物として用いることもできる。

ぐに過過し、水を取り除けば良い。なお、この場合も塩化水素等の触媒を用いれば、多量の水を用いる必要はない。

反応温度は室温で加水分解が起こるが、反応が急激すぎる場合は冷却することが望ましい。

さらにこの様にして被覆した着色アルミニウム粉末を 200°C 以上、かつアルミニウム粉末の発火点以上で加熱することにより、強い色を呈する着色アルミニウム粉末を得ることが可能である。なお、加熱時は発火の可能性があるため不活性ガスで脱素を置換することが望ましい。

以上の製法により安全性に優れ、製法が容易である着色アルミニウム粉末を得ることが可能となった。

【実施例】

以下にこの発明を実施例によって、具体的に説明する。

実施例 1

比表面積 2.4m²/g (B.E.T. 法) のアルミペースト (当社品) を石油ベンジン・アセトンで洗

淨後、吸引過濾し、50℃、2時間乾燥させたものを50gとり、n-ブタノール500mlに懸濁後、その状態を保ちつつ、テトラ-ローブチルチタネット12.75gを添加した。次いで搅拌を続けながら水8.75gをn-ブタノール120gに希釈した溶液を少量ずつ添加した。次にブタノールが飽和状態になるまで水を少量ずつ添加した。このスラリーをブタノール洗浄後、グラスフィルターで通過し取り出した。

この粉末は黄金色を呈した。更にこの粉末をとり、250℃、15分間加熱したところ更に強い黄金色を呈するアルミニウム粉末を得た。この粉末の電子顕微鏡像（以下SEM像と略す）を観察したところ、第1図に示す様にアルミニウム粉末表面が粒状の被覆物で被覆されていることが観察された。

実施例2～12

実施例1と処理剤、処理量、加熱条件をかえたものについての着色状態を表1に示す。表以外の条件は全て実施例1と同一条件で処理した。

表1 実施例および比較例の処理条件および着色性

	処理剤	処理量 [ml/g]	加熱 [℃]	着色性
実施例1	Ti ブチル	1	15.0	— 黄金色
～2	～	～	250	強い黄金色
～3	～	～	41.0	赤みを帯びた金色
～4	～	～	250	強い赤み
～5	～	2	15.0	強い黄金色
～6	～	4	—	—
～7	エチル	1	—	—
～8	オクチル	～	—	—
～9	Zr ブチル	1	15.0	— 黄金色
～10	～	～	250	強い黄金色
～11	～	～	41.0	赤みを帯びた金色
～12	～	～	250	強い赤み
比較例1	—	—	0	— 色の変化なし
～2	Ti ブチル	1	0.1	殆ど呈色せず
～3	～	～	—	—
～4	～	～	400	— 混合粒子多め
～5	～	～	15.0	— 実施例1と変わらず
～6	～	～	650	— 白火

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の方法によって色調が豊富で褪色せず、かつ、遮蔽力が大で加

比較例1

実施例1で洗浄、乾燥させた処理前のアルミニウム粉を250℃、15分間加熱したところ色の変化はなく、表面SEM像では第2図のごとく表面層の粒子が観察されなかった。

比較例2～6

実施例1と処理量、加熱条件をかえたものについての着色状態を表1に示す。

工性のよい着色アルミニウム粉末顔料を比較的簡単に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は金属アルコレートの加水分解で表面を被覆したアルミニウム粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真。

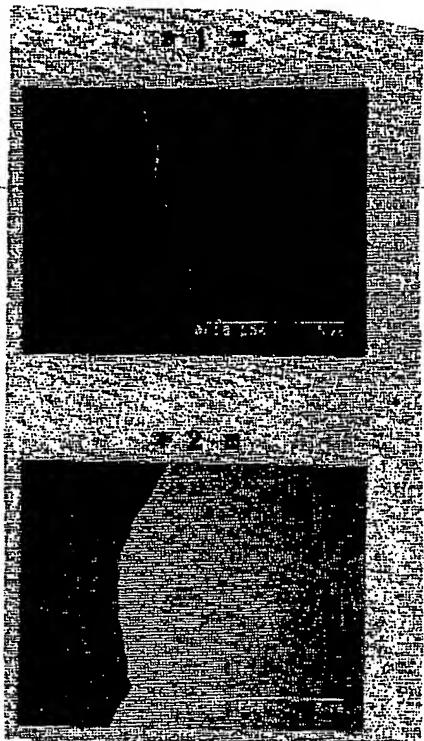
第2図は未被覆のアルミニウム粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を示す。

特許出願人 惣化成メタルズ株式会社

代理人 弁理士 小松秀岳

代理人 弁理士 旭宏

代理人 弁理士 加々美紀雄



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.